



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11060734 A**(43) Date of publication of application: **05 . 03 . 99**

(51) Int. Cl.

C08G 77/26
C08L 83/06
G03F 7/004
G03F 7/039
G03F 7/075
H01L 21/027

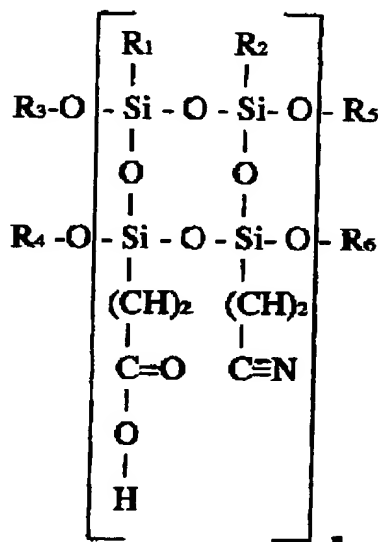
(21) Application number: **09219541**(22) Date of filing: **14 . 08 . 97**(71) Applicant: **SHOWA DENKO KK**(72) Inventor: **NANBA YOICHI**
TAKAHASHI HIROSHI(54) **POLYMER, RESIST RESIN COMPOSITION AND FORMATION OF PATTERN USING THE SAME**

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer capable of forming a high-sensitivity and a high-resolution resist resin for a specific short-wavelength ArF laser excellent in process adaptability and useful in the ultrafine processing field of semiconductors by including a polyorganosilsesquioxane having a specific structure therein.

SOLUTION: This polymer contains a compound represented by the formula [R₁ and R₂ are each a 1-4C alkyl or an ester decomposable with an acid; R₃ to R₆ are each a 1-4C alkyl or H; (n) is >0] and is obtained by carrying out a hydrolysis and condensation of, e.g. a 2-cyanoalkylalkoxysilane with an alkoxysilane having a 1-4C alkyl and a trialkoxysilane having an unsaturated functional group, simultaneously hydrolyzing a part of the cyano and then conducting an addition reaction of an acrylic or a methacrylic monomer having a group decomposable with the acid (e.g. t-butoxycarbonyl, t-butyl, tetrahydropranyl, trimethylsilyl or ethoxyethyl) in the presence of a radical initiator.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60734

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 G 77/26		C 0 8 G 77/26
C 0 8 L 83/06		C 0 8 L 83/06
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004 5 0 3 A
7/039	6 0 1	7/039 6 0 1
7/075	5 1 1	7/075 5 1 1
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平9-219541

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月14日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 南波 洋一

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 高橋 浩

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 重合体、レジスト樹脂組成物、及びそれらを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 波長が220nm以下のエキシマレーザー（193nmArFレーザー等）の遠紫外線等に対し吸収がなく（透明であり）、高い感度と解像度を有する、微細パターン形成に適したレジスト樹脂組成物を提供すること。

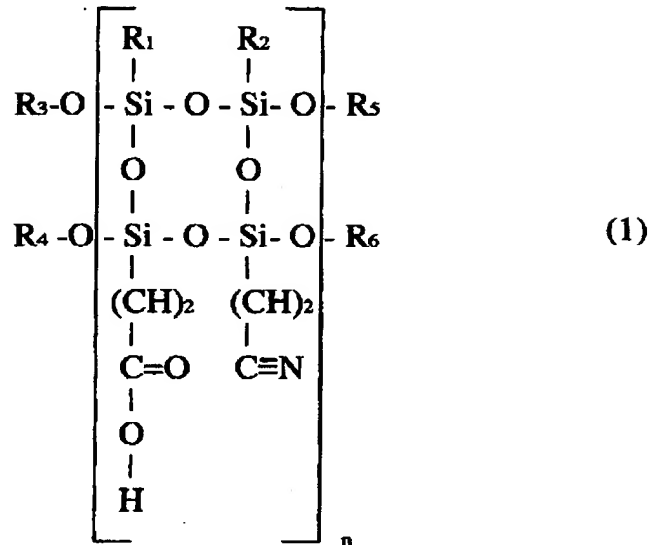
【解決手段】 側鎖にカルボン酸基及びシアノ基並びに酸により分解する基（*t*-ブチル基、*t*-ブトキシカルボニル基、トリメチルシリル基、又はテトラヒドロピラニル基等）を有するポリオルガノシルセスキオキサンと放射線照射により分解して酸を発生する酸発生剤、又は更に溶解性阻止剤を添加した系に、溶剤とを含んで成ることを特徴とするレジスト樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)からなるポリオルガノシルセスキオキサンを含有することを特徴とする重合体。 *

* 一般式(1) ;

【化1】



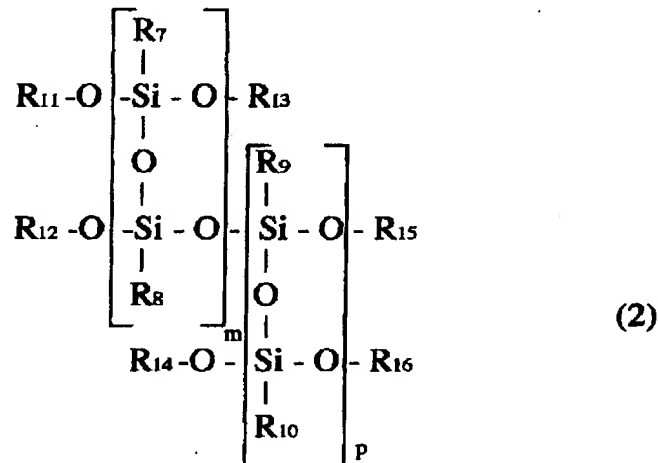
(式中 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基から選ばれた少なくとも1種の置換基、または酸で分解し得るエステルを示し、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ は炭素数1～4のアルキル基、または水素原子を示す。また n は正の数である)

※ルセスキオキサンの構造が、一般式(2)で示される部分分岐構造を含むラダー構造から成ることを特徴とする請求項1または2記載の重合体。

一般式(2) ;

【化2】

【請求項2】 一般式(1)で示されるポリオルガノシ※



(式中 $\text{R}_7 \sim \text{R}_{10}$ はそれぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基から選ばれた少なくとも1種の置換基、酸で分解し得るエステル、カルボン酸基を有する基、またはシアノ基を有する基を示し、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{16}$ は、それぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基、または水素原子を示す。また m 、 p は正の数である)

【請求項3】 一般式(1)で示されるポリオルガノシルセスキオキサン中に含まれる末端基 $\text{OR}_3 \sim \text{OR}_6$ の0.1～99mol%がエンドキャップ化されていることを特徴とする請求項1～3記載の重合体。

【請求項4】 請求項1～4記載の重合体、及び、波長★50

★220nm以下の遠紫外線、電子線、またはX線の照射作用により分解して酸を発生する光酸発生剤とを含有することを特徴とするレジスト樹脂組成物。

【請求項5】 請求項4記載のレジスト組成物を、被加工基板上に塗布しプリベーク後、波長220nm以下の遠紫外線、電子線、またはX線により露光し、次いでベークを行った後に現像して、レジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、波長が220nm

以下の遠紫外線、電子線、またはX線に対して、高い感度を有し、アルカリ水溶液で現像することによりパターンを形成できる微細加工技術に適したレジスト樹脂組成物、該組成物を含有することを特徴とするレジスト樹脂組成物、及び微細パターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIの高密度、高集積化への要求は益々高まっており、それに伴う配線パターンの微細化が必須となっている。パターン微細化を図る手段の一つとしてリソグラフィーに使用する露光光源を短波長化する方法がある。すなわちg線(436nm)、i線(365nm)等の紫外線より、波長の短いエキシマレーザ

(248nmKrFレーザ、193nmArFレーザ等の遠紫外線)や電子線、X線等が用いられるようになりつつある。量産実用化を考慮した場合、電子線、X線よりも一括露光可能で従来技術の蓄積が豊富な短波長の光を使用するフォトリソグラフィー技術が有望視されている。特に1GビットDRAMのデザインルールに対応した0.2μm以下のリソグラフィー技術においては、248nmKrFレーザより波長の短い193nmArFレーザを用いたリソグラフィー技術の実用化が必須である。そのため同技術に対応した高感度、高解像度で且つ耐ドライエッチング性にも優れたレジスト材料の開発が強く求められている。

【0003】従来、レジスト樹脂材料にはフェノール樹脂、ノボラック樹脂、又はポリビニルフェノールをベースとするものが用いられてきた。しかし、これらの材料は芳香族環を含んでいるため193nmArFレーザ波長に対して強い吸収(透過率40%以下)があり、ArFレーザを用いたリソグラフィーでは高感度、高解像度、高アスペクト比に対応したパターン精度を得ることができない。そこで193nmArFレーザ波長に対して透明(透過率70%以上)であり、且つ芳香族環と同等レベルの耐ドライエッチング性を有するレジスト樹脂材料が切望されている。

【0004】近年、上記の透明性と耐ドライエッチング性を有するレジスト樹脂として、不飽和結合を含まない脂環アルキル基(ノルボニル基やアダマンチル基等)を持つアクリル共重合体が提案されている(Journal of photopolymer Science and Technology vol. 8, No. 4, 1995. 637~642ページ、高分子論文集 vol. 53, No. 4, (1996) 239~247ページ、特開平7-199467、特開平7-234511)。

【0005】しかし、これらの脂環アルキル基を持つアクリル共重合体においては、脂環アルキル基の疎水性が強すぎるためシリコン基板との密着性が悪く、均一な塗布膜を再現性良く形成することは困難である。また、脂環アルキル基を用いたレジストの場合、現在のレジスト

量産プロセスで標準現像液となっている2.38%TM AH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)に対して十分な溶解特性が得られない。そのため露光時に疎水基であるアダマンチル基が除去されるよう設計された脱離型アダマンチル基(2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)を用いたもの等が提案されている(Semi Technology Symposium 1996 予稿集 3-57~3-63ページ)。

【0006】しかし、これらのアクリル共重合体でも耐ドライエッチング性を有する脂環アルキル基と酸により分解しアルカリ可溶性を得る基との共重合組成に関して、耐ドライエッチング性と感度との性能バランスにおいて実用可能なレベルのものを得ることは困難である。

【0007】耐ドライエッチング性を付与する手段として、ノボラックやポリビニルフェノールのレジスト表面層に選択的にシリコン層を形成する表面シリル化プロセスが提案されている(Japan. Journal. of Applied Physics. Vol31 (1992) Pt. 1. No. 12B)。

【0008】最近の報告では、ポリビニルフェノールのシリル化プロセスにより、0.12μmL&S(ライン&スペース)まで解像されたとの報告もある(Journal of vacuum Science and Technology. b. Vol. 14 No. 6. Nov/Dec. 1996)。

【0009】しかし、表面シリル化プロセスの実用化にはドライ現像技術の確立、パターンの剥離、プロセスの安定性など課題が多く残っている。

【0010】また、耐ドライエッチング性を付与するもう一方の手段としてはケイ素含有レジスト(無機系レジスト)を使用する方法がある。中でもラダー型のポリオルガノシルセスキオキサンを含む無機系レジストを使用すると高い耐プラズマ性が得られることが知られている。

【0011】最近、安定でアルカリ可溶性を有するポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンを用い、そのヒドロキシ基の一部をt-ブトキシカルボニル基(以下t-BOC基と略)で保護し酸発生剤と組み合わせることにより化学増幅型ポジ型レジストとするものが日本電信電話、田中らによって提案されている(特開平8-160620)。

【0012】しかしながら、このポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンレジストには芳香族環があり、193nmArFレーザ波長に対して吸収を持つため(膜厚1μmのとき透過率60%以下)、同波長を用いた露光用のレジストとしては、高感度、高解像度で且つ高アスペクト比に対応したパターン精度を達成することは難しい。

【0013】一方、芳香族環を有していないものの例としては、ヒドロシリル化したメタクリル酸t-ブチルを

アルカリ触媒下に加水分解縮合させて得られるエチルカルボキシシルポリシルセスキオキサンが沖電気、伊東らによって提案されている（特開平 5-323611）。

【0014】しかし、このエチルカルボキシシルポリシルセスキオキサンは側鎖カルボキシ基の全てを保護化（*t*-BOC化）しているので、露光部をアルカリ可溶性とするためには非常に多くの保護基を分解しなければならず感度が上がらない。さらにその際多くの保護基を分解させるためレジスト膜の硬化収縮応力が大きくなり、膜の割れや剥がれ等の問題も発生し易く微細加工に適したレジストには成り得ない欠点を有している。

【0015】さらに、ポリヒドロキシカルボニルエチルシルセスキオキサンを用い、そのヒドロキシ基の一部を *t*-BOC基で保護し、酸発生剤と組み合わせることにより化学増幅型ポジ型レジストとするものも、同じく日本電信電話、田中らによって提案されている（特開平 8-160623）。

【0016】しかしながらこのポリヒドロキシカルボニルエチルシルセスキオキサンレジストでは、側鎖カルボン酸基を *t*-ブチル化や *t*-BOC化、テトラヒドロピラニル化等により保護を行う。このときの保護率は 10~25%程度と低いため、未露光部のカルボン酸量が多くアルカリ可溶性が強すぎる。しかしその保護率を上げることは難しい。そのため標準現像液である 2.38% TMAH を使用すると現像特性が悪く、20分の 1 に希釈したものを使用しなければパターンを解像することができない課題が残っている。よって実用化プロセスへの適応は困難である。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術の問題点を鑑みて、波長が 220 nm 以下の露光光、特に 193 nm ArF レーザ用レジスト材料として好適であり、高感度、高解像度でプロセス適応性に優れた無機（ポリオルガノシルセスキオキサン）系レジストを提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、無機（ポリオルガノシルセスキオキサン）系レジスト組成物について鋭意検討を行った結果、上記の目的を達成し得るものを見出し本発明を完成するに至った。

【0019】すなわち本発明は、特定の原料を用いて得られる側鎖にアルキル基とカルボン酸基とシアノ基と不飽和結合を有するポリオルガノシルセスキオキサンと、酸により分解する基（具体的には *t*-ブチル基、*t*-BOC基、トリメチルシリル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基等）を有するアクリルモノマーを付加反応させることにより得られたポリオルガノシルセスキオキサンが、193 nm ArF レーザ用レジスト樹脂として高感度、高解像度でプロセス適応性に優れていることを見出し本発明を完成するに至った。以下、本発

明を詳細に説明する。

【0020】本発明の、一般式（1）で示される側鎖にアルキル基とカルボン酸基とシアノ基、及び酸により分解するエステルを有するポリオルガノシルセスキオキサンを得るためには、2-シアノアルキルアルコキシシランと炭素数 1~4 のアルキル基を有するアルコキシシラン、不飽和性官能基を有するトリアルコキシシランを加水分解縮合させる。このとき同時にシアノ基の一部がカルボン酸に加水分解する。次に酸により分解する基を有する（メタ）アクリルモノマーをラジカル開始剤存在下で付加反応する等の手段で目的とするポリオルガノシルセスキオキサンを得ることができる。

【0021】本発明における、酸により分解する基とは *t*-BOC基、*t*-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基、エトキシエチル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。酸で分解し得るエステルとはこれらの基を有するエステルであり、酸で切断される C-O 結合を有するものを示す。この場合の酸とは、化学大辞典（大木道則他著、東京化学同人）に定義された如く、水素原子をもち、水素イオン（H⁺）を溶液中で放出できる物質を言う。特に本発明に於ける酸とは、放射線に対してさらされたときに酸を生じる広範囲の化合物（酸発生剤）により生じた酸が用いられ得る。

【0022】本発明の側鎖にアルキル基とカルボン酸基とシアノ基及び不飽和性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサンを合成する際に用いられる原料の具体例としては以下に述べるアルコキシシランモノマーが挙げられる。シアノ基を有するアルコキシシランモノマーとしては、2-シアノアルキルアルコキシシラン、2-シアノメチルトリメトキシシラン、2-シアノメチルトリエトキシシラン、2-シアノエチルトリメトキシシラン、2-シアノエチルトリエトキシシラン、2-シアノプロピルトリメトキシシラン、2-シアノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0023】不飽和性官能基を有するトリアルコキシシランとしては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

【0024】炭素数 1~4 のアルキル基を有するアルコキシシランモノマーとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらアルコキシシランモノマーは、これらに限定されるものではなく、さらにそれぞれ単独でも、また 2 種以上のモノマーを共縮合させて使用しても良い。

【0025】本発明における側鎖にアルキル基とカルボ

ン酸基とシアノ基及び酸で分解し得るエステルを有するポリオルガノシルセスキオキサンに於ける、側鎖カルボン酸基を有する基の割合は、炭素数1～4のアルキル基から選ばれた1種の置換基とシアノ基を有する基と酸により分解し得るエステルに対して、1～50mol%であることが好ましい。カルボン酸基を有する基の割合が1mol%未満では基板に対する密着性が得られない。50mol%より多いと未露光部アルカリ可溶性が強すぎて標準現像液である2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）を使用すると現像特性が悪くなる。

【0026】本発明における側鎖にアルキル基とカルボン酸基とシアノ基及び酸で分解し得るエステルを有するポリオルガノシルセスキオキサン（以下側鎖にカルボン酸を有するポリオルガノシルセスキオキサンと略記）は、使用するアルコキシシランモノマーのモル数に対して0.5～5.0倍モルの水と、1～1000ppmの酸触媒の存在下に加水分解縮合させることによって合成することができる。

【0027】加水分解、縮合に際して使用する水の量が0.5倍モル未満では加水分解が十分に進行しない。水の使用量が5.0倍モルを越えると、不規則な三次元的縮合反応が起こって本発明の目的とする部分分岐構造を含むラダー構造から成るポリオルガノシルセスキオキサンが得られない。加水分解縮合に際して使用する酸の量が1ppm未満では加水分解縮合反応が十分に進行しないばかりか、シアノ基がカルボン酸へ加水分解しない。水の使用量が100ppmを越えると、加水分解、縮合反応が急速に起こりゲル化を生じ易くなる。

【0028】本発明における側鎖にカルボン酸基を有するポリオルガノシルセスキオキサンを合成するために用いられる反応条件としては、反応温度は20～100℃であり、反応時間は1～24時間である。反応を効率良く行い、部分分岐構造から成るポリオルガノシルセスキオキサンを得るためには70～100℃の温度、好ましくは全環流下2～10時間反応させることが好ましい。縮合反応の停止は、反応温度を下げることにより、或いは溶液を中和することにより行うことができる。その際生じる塩は濾過或いは水洗等により除去する。

【0029】本発明における側鎖にカルボン酸基を有するポリオルガノシルセスキオキサンは、必要に応じてエンドキャップ（末端シリル）化を行うこともできる。該エンドキャップ化は不飽和性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサン溶液にシリル化剤を反応させることによって行うことが出来るが、これに限定されるものではない。

【0030】シリル化剤としては、ハロシランを含まず加水分解に要した過剰の水の影響を受けにくいもの、或いはそれ自身が酸性雰囲気下で加水分解されてシリル化剤になるものを使用することが好ましい。

【0031】シリル化剤の具体例としては、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、t-ブチルジメチルクロロシラン、ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド、ジエチルアミノトリメチルシラン、トリメチルシラノール、ヘキサメチルジシロキサン、クロルメチルジメチルエトキシシラン、アセチルトリフェニルシラン、エトキシトリフェニルシラン、トリフェニルシラノール、トリエチルシラノール、トリプロピルシラノール、トリブチルシラノール、ヘキサエチルジシロキサン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、アセトキシエチルジメチルクロロシラン、1,3-ビス（ヒドロキシブチル）テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス（ヒドロキシプロピル）テトラメチルジシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独でも、2種以上の混合物として使用しても良い。

【0032】エンドキャップ（末端シリル）化の反応条件としては、反応温度は50～100℃であり、反応時間は1～8時間であるが、これらの反応条件は、エンドキャップ（末端シリル）化の比率や溶媒の種類によっても変わりうる。

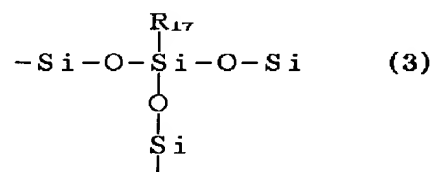
【0033】本発明における側鎖にカルボン酸基を有するポリオルガノシルセスキオキサンの分子量は、ゲルパーミュレーションクロマト（GPC）法により求めたポリスチレン換算の数平均分子量Mnが500～10000、好ましくは1000～3000である。重量平均分子量Mwは1000～50000、好ましくは2000～5000である。Mnが500未満又はMwが1000未満では部分分岐構造を含むポリオルガノシルセスキオキサンが形成されず、所望の耐プラズマ性を得ることが難しい。

【0034】Mnが10000を超える又はMwが50000を越えると汎用なレジスト溶媒に対する溶解性が低下するなどの問題を生じ、スピンコート時の塗布均一性を得ることも困難となる。

【0035】本発明における側鎖にカルボン酸基を有するポリオルガノシルセスキオキサンは、一般式（3）（4）（5）で示される部分分岐構造を含むラダー構造である。

【0036】一般式（3）；

【化3】

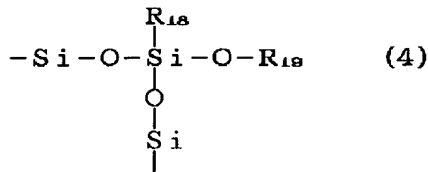


（式中、R₁₇は炭素数1～4のアルキル基から選ばれた少なくとも1種の置換基、酸で分解し得るエステル、カ

ルボン酸基を有する基、またはシアノ基を有する基を示す。)

【0037】一般式(4)；

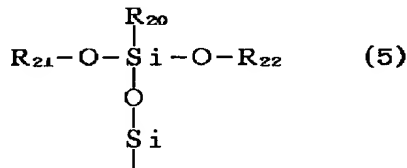
【化4】



(式中、 R_{18} は炭素数1～4のアルキル基から選ばれた少なくとも1種の置換基、酸で分解し得るエステル、カルボン酸基を有する基、またはシアノ基を有する基を示し、 R_{19} は炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。)

【0038】一般式(5)；

【化5】



(式中、 R_{20} は炭素数1～4のアルキル基から選ばれた少なくとも1種の置換基、酸で分解し得るエステル、カルボン酸基を有する基、またはシアノ基を有する基を示し、 R_{21} 、 R_{22} は炭素数1～4のアルキル基又は水素原子を示す。)

【0039】ポリオルガノシルセスキオキサンがラダー構造だけから成る場合、レジスト膜の疎水性が強くなり現像時の剥離や残査などの問題を生じる。また、分岐構造だけから成る場合には耐プラズマ性が不十分となる。

【0040】これらの部分分岐構造は、 ^{29}Si -NMRを測定することにより、文献(Journal of Applied Polymer Science Vol. 34, 1987, 1631～1644ページ)により同定されている構造に基づく化学シフトピークがみられることにより確認できる。本発明において、酸により分解するエステルとカルボン酸基を側鎖に有するポリオルガノシルセスキオキサンを得るためには、前記の側鎖にカルボン酸基を有するポリオルガノシルセスキオキサンと酸により分解する基を有する(メタ)アクリルモノマーをラジカル開始剤存在下で付加反応する等の手段で導入することができる。

【0041】酸により分解する基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば t -ブチルアクリレート、 t -ブチルメタクリレート、1,1-ジメチルベンジルアクリレート、1,1-ジメチルベンジルメタクリレート、 t -ブトキシカルボニルアクリレート、 t -ブトキシカルボニルメタクリレート、テトラヒドロピラニ

ルアクリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート等を挙げることができ、これらは単独でも2種以上の化合物で使用しても良い。

【0042】本発明における側鎖にカルボン酸基を有するポリオルガノシルセスキオキサンと、酸により分解する基を有する(メタ)アクリルモノマーを付加反応する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキサイド、アゾビスイソブチルニトリル、アゾビスメチルブチルニトリル、ジメチルアゾビスジブチレート、キュメンヒドロパーオキサイド、 t -ブチルヒドロパーオキサイド等を挙げることができる。また、必要に応じて、メルカプチド化合物($\text{R}-\text{SH}$)、ジスルフィド化合物($\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$)、多ハロゲン化物等の連鎖移動剤を併用することもできる。

【0043】この場合の反応条件としては、反応温度は50～100℃、反応時間は1～10時間であるが、これらの反応条件は用いる不飽和性官能基を有するポリオルガノシルセスキオキサン及び酸により分解する基を有する(メタ)アクリルモノマーの種類、溶剤の種類、ラジカル開始剤、連鎖移動剤の種類等によって変わり得る。

【0044】本発明における側鎖にカルボン酸基を有するポリオルガノシルセスキオキサンは、光照射により発生した酸により t -ブチル基、 t -BOC基、トリメチル基、テトラヒドロピラニル基、またはエトキシエチル基等が化学変化を引き起こし、カルボン酸基等を生成する。このときポリオルガノシルセスキオキサンが著しい極性変化を起こしアルカリ可溶性となる。露光に引き続く加熱処理ポストエクスポージャベーク(PEB)を所定温度で行うと、この反応が触媒的に起こり、感度の増幅が起こる。この反応により結果として露光部がアルカリ現像液に解けてポジ型のパターンを形成する。

【0045】本発明におけるレジスト樹脂組成物は、遠紫外線、電子線、X線等の高エネルギーな放射線、特に193nmArFエキシマレーザーの照射に対して、分解して酸を発生する酸発生剤を配合する。かかる酸発生剤としては例えばオキシムスルホン酸誘導体、2,6-ジニトロベンジルスルホン酸誘導体、ナフトキン-4-スルホン酸誘導体、2,4-ビストリクロロメチル-6-アリール-1,3,5-トリアジン酸誘導体、 α , α -ビスアリールスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシル等が挙げられる。これは単独でも2種以上で使用しても良い。

【0046】上記酸発生剤の含有量は、0.1～20wt%、特に1～10wt%が好適である。0.1wt%未満ではレジスト特性の感度が低い。20wt%より多くなると、レジスト樹脂組成物内の低分子量成分の増加を招き、レジスト膜の機械的強度が低下する等の問題を

生じる。

【0047】本発明におけるレジスト樹脂組成物は一般式(1)で示されるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂と酸発生剤からなる2成分から成るばかりでなく、必要に応じて溶解阻止剤を添加した3成分としても使用できる。このような溶解性阻止剤としては、例えばビスフェノールAのOH基をt-BOC化したものやフロログルシンやテトラヒドロベンゾフェノンにt-BOC化したものなどを用いることができる。

【0048】溶解阻止剤のレジスト樹脂組成物中の含有量は40wt%以下が良く、特に10~30wt%とすることが好ましい。40wt%より多くなるとレジスト膜の耐プラズマ性が著しく低下する恐れがある。

【0049】本発明におけるレジスト樹脂組成物に使用する溶剤としては、一般式(1)で示されるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂と酸発生剤又は必要に応じて添加する溶解阻止剤が充分均一に溶解するものであれば、特に制限はない。更に、その溶液がスピンコート法等の方法によりシリコンウエハ上に均一な塗布膜が形成できる有機溶媒であればいかなる溶剤でも良く、レジスト組成物に通常使用されている任意の有機溶剤又はこれらの混合溶液が使用できる。

【0050】上記溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(EGA)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル(BA)、トルエン、キシレン、乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル(MMP)、3-エトキシプロピオン酸エチル(EEP)等が挙げられ、これらの溶剤は2種以上を混合して使用してもよく、これらに限定されるものではない。

【0051】毒性、安全性の点で3-メトキシプロピオン酸メチル(MMP)、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート(PGMEA)、または乳酸エチル(EL)と酢酸ブチル(BA)の混合溶剤を用いることが好ましい。

【0052】本発明におけるレジスト樹脂組成物における、一般式(1)で示されるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂の固形分濃度は1~60wt%である。より好ましくは10~40wt%である。

【0053】固形分濃度が1wt%未満ではスピンコート後の膜厚が薄くなり過ぎ、プラズマ処理プロセスにお

けるレジスト膜としての保護機能が不十分となる恐れがある。また、60wt%を超えるとスピンコート後の膜厚が厚くなり過ぎ、微細パターン形成の際にアスペクト比が高くなり、その結果パターン倒れが起こり易くなる等の問題を生ずる恐れがある。

【0054】本発明におけるレジスト樹脂組成物を塗布する方法としては、スピンコート、ディップコート、スプレーコートなど通常使用されている方法を採用することができる。中でもスピンコートが好適であるが、シリコンウエハ上に均一な塗布膜が形成できる方法であればこれらに限定されるものではない。

【0055】また、本発明におけるレジスト樹脂組成物の塗膜の膜厚は特に限定するものではないが、凡そ0.01~10μmの範囲で自由に選択することができる。また、これらの膜厚は1回塗りだけでなく多数回の塗布方法によっても得ることができる。

【0056】本発明におけるレジスト樹脂組成物の基本的な構成成分は、一般式(1)で示されるポリオルガノシルセスキオキサン樹脂と酸発生剤、溶解阻止剤並びに溶剤であるが、必要に応じて界面活性剤、安定剤、塗布性改良剤等の他の成分を添加しても構わない。

【0057】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。但し本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0058】〔合成例1〕

(側鎖メチル:γ-メタクリル:カルボン酸=1:1:1のポリオルガノシルセスキオキサンA-1の合成) 温度計、攪拌装置、還流冷却器を付けた200mlのフラスコにγ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン 24.8g(0.1mol)、メチルトリエトキシシラン 17.8g(0.1mol)、2-シアノエチルトリエトキシシラン 21.7g(0.1mol)、水 16.2g(0.9mol)を仕込み、1mol/L硝酸 0.06gを添加した後混合液を室温から加温し、エトキシ基を水酸基に加水分解させた後、副生成物のエタノールと水の共沸温度約82℃の全還流下に反応温度を保ち、縮合反応を4時間行った。さらにエタノールと水の共沸物を抜き出しながら縮合反応を3時間行った。得られた反応溶液を35℃まで冷却した後取り出し、-20℃冷凍庫に保管した。得られたポリオルガノシルセスキオキサン(固形分濃度50wt%溶液)のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは3000であった。またFT-IRにおいて、シアノ基特有の2200cm⁻¹付近の吸収ピークがなく、カルボン酸特有の1650cm⁻¹付近に吸収ピークがみられることより、加水分解時に酸性雰囲気下において、シアノ基はカルボン酸に変換されていることがわかった。側鎖のメチル基:γ-メタクリロキシプロピル基:カルボン酸基の

モル比は原料モル比に由来し1:1:1であることがNMR解析により確認された。

【0059】〔合成例2〕

(側鎖メチル:γ-メタクリル:カルボン酸=1:2:1のポリオルガノシルセスキオキサンA-2の合成) 温度計、攪拌装置、還流冷却器を付けた200mlのフラスコにγ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン 49.6g (0.2mol)、メチルトリエトキシシラン 17.8g (0.1mol)、2-シアノエチルトリエトキシシラン 21.7g (0.1mol)、水 21.6g (1.2mol)を仕込み、1mol/L硝酸 0.07gを添加した後混合液を室温から加温し、エトキシ基を水酸基に加水分解させた後、副生成物のエタノールと水の共沸温度約82℃の全還流下に反応温度を保ち、縮合反応を4時間行った。さらにエタノールと水の共沸物を抜き出しながら縮合反応を3時間行った。得られた反応溶液を35℃まで冷却した後取り出し、-20℃冷凍庫に保管した。得られたポリオルガノシルセスキオキサン(固形分濃度50wt%溶液)のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは3300であった。またFT-IRにおいて、シアノ基特有の2200cm⁻¹付近の吸収ピークがなく、カルボン酸特有の1650cm⁻¹付近に吸収ピークがみられることより、加水分解時に酸性雰囲気下において、シアノ基はカルボン酸に変換されていることがわかった。側鎖のメチル基:γ-メタクリロキシプロピル基:カルボン酸基のモル比は原料モル比に由来し1:2:1であることがNMR解析により確認された。

【0060】〔合成例3〕

(側鎖メチル:γ-メタクリル:カルボン酸=1:1:2のポリオルガノシルセスキオキサンA-3の合成) 温度計、攪拌装置、還流冷却器を付けた200mlのフラスコにγ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン 24.8g (0.1mol)、メチルトリエトキシシラン 17.8g (0.1mol)、2-シアノエチルトリエトキシシラン 43.4g (0.2mol)、水 21.6g (1.2mol)を仕込み、1mol/L硝酸 0.07gを添加した後混合液を室温から加温し、エトキシ基を水酸基に加水分解させた後、副生成物のエタノールと水の共沸温度約82℃の全還流下に反応温度を保ち、縮合反応を4時間行った。さらにエタノールと水の共沸物を抜き出しながら縮合反応を3時間行った。得られた反応溶液を35℃まで冷却した後取り出し、-20℃冷凍庫に保管した。得られたポリオルガノシルセスキオキサン(固形分濃度50wt%溶液)のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは2900であった。またFT-IRにおいて、シアノ基特有の2200cm⁻¹付近の吸収ピークがなく、カルボン酸特有の16

50cm⁻¹付近に吸収ピークがみられることより、加水分解時に酸性雰囲気下において、シアノ基はカルボン酸に変換されていることがわかった。側鎖のメチル基:γ-メタクリロキシプロピル基:カルボン酸基のモル比は原料モル比に由来し1:1:2であることがNMR解析により確認された。

【0061】〔合成例4〕

(側鎖メチル:γ-メタクリル:カルボン酸=0:1:1のポリオルガノシルセスキオキサンA-4の合成) 温度計、攪拌装置、還流冷却器を付けた200mlのフラスコにγ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン 24.8g (0.1mol)と、2-シアノエチルトリエトキシシラン 21.7g (0.1mol)、水 10.8g (0.6mol)を仕込み、1mol/L硝酸 0.05gを添加した後混合液を室温から加温し、エトキシ基を水酸基に加水分解させた後、副生成物のエタノールと水の共沸温度約82℃の全還流下に反応温度を保ち、縮合反応を4時間行った。さらにエタノールと水の共沸物を抜き出しながら縮合反応を3時間行おうとしたところ、反応途中でゲル化した。

【0062】〔合成例5〕

(側鎖メチル:γ-メタクリル:カルボン酸=1:1:0のポリオルガノシルセスキオキサンA-5の合成) 温度計、攪拌装置、還流冷却器を付けた200mlのフラスコにγ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン 24.8g (0.1mol)、メチルトリエトキシシラン 17.8g (0.1mol)、水 10.6g (0.6mol)を仕込み、1mol/L硝酸 0.05gを添加した後混合液を室温から加温し、エトキシ基を水酸基に加水分解させた後、副生成物のエタノールと水の共沸温度約82℃の全還流下に反応温度を保ち、縮合反応を4時間行った。さらにエタノールと水の共沸物を抜き出しながら縮合反応を3時間行った。得られた反応溶液を35℃まで冷却した後取り出し、-20℃冷凍庫に保管した。得られたポリオルガノシルセスキオキサン(固形分濃度50wt%溶液)のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは3000であった。側鎖のメチル基:γ-メタクリロキシプロピル基:カルボン酸基のモル比は原料モル比に由来し1:1:0であることがNMR解析により確認された。

【0063】〔合成例6〕

(ポリオルガノシルセスキオキサンA-1のt-BOC基の付加:B-1の合成) 温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素導入管を付けた200mlのナス型フラスコに窒素還流下で、先のA-1溶液 18g、メタクリル酸t-ブチル 10.2g、3-メトキシプロピオン酸メチル(MMP) 68gを仕込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルをモノマーの2mol%の割合で添加した。この混合物を窒素気流下で1時間攪拌

した後反応温度を80℃に保ち3時間、さらに温度を90℃に上げて1時間付加反応を行った。その後反応溶液を1リットルのヘキサン中に注加することで、再沈を2回繰り返した。析出した重合体の沈殿を濾集しロータリエバポレーターを用いて減圧乾燥により溶剤を除去した。これにMMPを加えることにより固形分濃度20wt%溶液に調製した。得られたポリオルガノシルセスキオキサン（固形分濃度20wt%溶液）のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは5000であった。またFT-IR及びNMR解析により側鎖ビニル基へのt-ブチル基の導入率は90%以上であることが確認された。

【0064】〔合成例7〕

（ポリオルガノシルセスキオキサンA-2のt-BOC基の付加：B-2の合成）温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素導入管を付けた200mlのナス型フラスコに窒素還流下で、先のA-2溶液 18g、メタクリル酸t-ブチル 20.4g、酢酸ブチル（BA）／乳酸エチル（EL）＝50／50混合液 50.6gを仕込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルをモノマーの2mol%の割合で添加した。この混合物を窒素気流下で1時間攪拌した後反応温度を80℃に保ち3時間、さらに温度を90℃に上げて1時間付加反応を行った。その後反応溶液を1リットルのヘキサン中に注加することで、再沈を2回繰り返した。析出した重合体の沈殿を濾集しロータリエバポレーターを用いて減圧乾燥により溶剤を除去した。これにBA／EL溶液を加えることにより固形分濃度20wt%溶液に調製した。得られたポリオルガノシルセスキオキサン（固形分濃度20wt%溶液）のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mw8000であった。またFT-IR及びNMR解析により側鎖γ-メタクリロキシプロピル基へのt-ブチル基の導入率は90%以上であることが確認された。

【0065】〔合成例8〕

（ポリオルガノシルセスキオキサンA-3のt-BOC基の付加：B-3の合成）温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素導入管を付けた200mlのナス型フラスコに窒素還流下で、先のA-3溶液 18g、メタクリル酸t-ブチル 10.2g、3-エトキシプロピオン酸エチル（EEP） 64.6gを仕込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルをモノマーの2mol%の割合で添加した。この混合物を窒素気流下で1時間攪拌した後反応温度を80℃に保ち5時間、さらに温度を90℃に上げて1時間付加反応を行った。その後反応溶液を1リットルのヘキサン中に注加することで、再沈を2回繰り返した。析出した重合体の沈殿を濾集しロータリエバポレーターを用いて減圧乾燥により溶剤を除去し

た。これにEEPを加えることにより固形分濃度20wt%溶液に調製した。得られたポリオルガノシルセスキオキサン（固形分濃度20wt%溶液）のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは7000であった。またFT-IR及びNMR解析により側鎖γ-メタクリロキシプロピル基へのt-ブチル基の導入率は90%以上であることが確認された。

【0066】〔合成例9〕

（ポリオルガノシルセスキオキサンA-5のt-BOC基の付加：B-4の合成）温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素導入管を付けた200mlのナス型フラスコに窒素還流下で、先のA-5溶液 18g、メタクリル酸t-ブチル 10.2g、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA） 40.6gを仕込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルをモノマーの2mol%の割合で添加した。この混合物を窒素気流下で1時間攪拌した後反応温度を80℃に保ち3時間、さらに温度を90℃に上げて1時間付加反応を行った。その後反応溶液を1リットルのヘキサン中に注加することで、再沈を2回繰り返した。析出した重合体の沈殿を濾集しロータリエバポレーターを用いて減圧乾燥により溶剤を除去した。これにPGMEAを加えることにより固形分濃度20wt%溶液に調製した。得られたポリオルガノシルセスキオキサン（固形分濃度20wt%溶液）のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは5100であった。またFT-IR及びNMR解析により側鎖γ-メタクリロキシプロピル基へのt-ブチル基の導入率は90%以上であることが確認された。

【0067】〔合成例10〕

（ポリオルガノシルセスキオキサンA-1のテトラヒドロピラニル基の付加：B-5の合成）温度計、攪拌装置、還流冷却器及び窒素導入管を付けた200mlのナス型フラスコに窒素還流下で、先のA-1溶液 18g、メタクリル酸テトラヒドロピラニル（THPMA） 11.9g、3-メトキシプロピオン酸メチル（MMP） 68gを仕込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルをモノマーの2mol%の割合で添加した。この混合物を窒素気流下で1時間攪拌した後反応温度を80℃に保ち3時間、さらに温度を90℃に上げて1時間付加反応を行った。その後反応溶液を1リットルのヘキサン中に注加することで、再沈を2回繰り返した。析出した重合体の沈殿を濾集しロータリエバポレーターを用いて減圧乾燥により溶剤を除去した。これにPGMEAを加えることにより固形分濃度20wt%溶液に調製した。得られたポリオルガノシルセスキオキサン（固形分濃度20wt%溶液）のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見ら

れず、重量平均分子量Mwは6000であった。またFT-IR及びNMR解析により側鎖γ-メタクリロキシプロピル基へのテトラヒドロピラニル基の導入率は90%以上であることが確認された。

【0068】〔合成例11〕

(t-ブチル化ポリヒドロキシカルボニルエチルシルセスキオキサン：B-6の合成) 温度計、攪拌装置、還流冷却器を付けた500mlのフラスコにシアノエチルトリクロロシラン 18.9gをトルエン溶液 20gに溶解し、水 50g中へ室温で攪拌しながら滴下した。室温から加温し全還流下に反応温度を保ち、縮合反応を5時間行った。得られた反応溶液を35℃まで冷却した後取り出した。反応混合物より酸性水層を分離し、次いで水100mlで有機層を2回水洗した。有機層を分離し濾過を行った後にロータリエバポレーターを用いて減圧乾燥によりトルエンを除去した。得られたポリヒドロキシカルボニルエチルシルセスキオキサンのGPC曲線は単一のピークとなりモノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは6300であった。FT-IRにおいてシアノ基特有の2200cm⁻¹吸収ピークが無くカルボン酸特有の1650cm⁻¹の吸収ピークがみられることにより、シアノ基がカルボン酸に変換されていることがわかった。このポリマー 6.3gと無水トリフルオロ酢酸 12.5gをアセトン 25mlに溶解し、室温において攪拌しながらt-ブチルアルコール 6.1gを添加し熟成5時間を行なった。ロータリエバポレーターを用いて減圧乾燥により未反応のt-ブチルアルコール、アセトン除去した。これにPGMEAを加えることにより固形分濃度20wt%溶液に調製した。得られたt-ブチル化ポリヒドロキシカルボニルエチルシルセスキオキサン(固形分濃度20wt%溶液)のGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは10000であった。またFT-IR解析により側鎖カルボン酸のt-ブチル化率は20wt%であることが確認された。

【0069】〔合成例12〕

(エチルカルボキシルシルセスキオンB-7の合成) 温度計、攪拌装置、還流冷却器を付けた500mlのフラスコにトリメトキシシラン 48.8gを入れ内部を窒素置換した。これに0.1mol/塩酸の2-プロパノール(IPA)溶液 4gを加え、メタクリル酸t-ブチル 13gを攪拌しながら滴下した。室温から加温し80℃に反応温度を保ち、メタクリル酸t-ブチルのヒドロキシシリル化反応を18時間行った。得られた反応溶液を35℃まで冷却した後取り出した。反応混合物をシクロヘキサン 100mlで希釈した後ロータリエバポレーターを用いて減圧乾燥により橙色の油状物 24gが得られた。得られたエチルカルボキシルシルセスキオキサンのGPC曲線は単一のピークとなりモノマーに

由来する残存ピークは全く見られず、重量平均分子量Mwは9200であった。FT-IRにおいてカルボン酸特有の1650cm⁻¹の吸収ピークがみられず、側鎖カルボン酸は全てt-ブチル化されていることが確認された。

【0070】(実施例1) 合成例6にて得られた樹脂溶液B-1(固形分濃度20wt%溶液)に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマーに対して1wt%添加した後、0.2μmフィルターにてろ過することによりレジスト溶液を調製した。この溶液をシリコンウエハ上に3000rpmにてスピンコートし、ホットプレート上で100℃2分間プリベークした。膜厚は4000Åであった。こうして得られたウエハ上のレジスト膜をArFエキシマステッパー(NA=0.55)で露光した後、温度150℃1分間のポストエクスポージャベーク(PEB)を行なった。続いて2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。その結果、本レジスト材料はボジ型の特性を示し照射線量(感度)5mJ/cm²にて0.13μm幅のライン&スペース(L&S)を解像した。

【0071】(実施例2) 合成例7にて得られた樹脂溶液B-2(固形分濃度20wt%溶液)に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマーに対して1wt%添加した後、0.2μmフィルターにてろ過することによりレジスト溶液を調製した。この溶液をシリコンウエハ上に3000rpmにてスピンコートし、ホットプレート上で100℃2分間プリベークした。膜厚は5000Åであった。こうして得られたウエハ上のレジスト膜をArFエキシマステッパー(NA=0.55)で露光した後、温度150℃1分間のポストエクスポージャベーク(PEB)を行なった。続いて2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。その結果、本レジスト材料はボジ型の特性を示し照射線量(感度)4mJ/cm²にて0.15μm幅のライン&スペース(L&S)を解像した。

【0072】(実施例3) 合成例8にて得られた樹脂溶液B-3(固形分濃度20wt%溶液)に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマーに対して1wt%添加した後、0.2μmフィルターにてろ過することによりレジスト溶液を調製した。この溶液をシリコンウエハ上に3000rpmにてスピンコートし、ホットプレート上で100℃2分間プリベークした。膜厚は4500Åであった。こうして得られたウエハ上のレジスト膜をArFエキシマステッパー(NA=0.55)で露光した後、温度150℃1分間のポストエクスポージャベーク(PEB)を行な

った。続いて2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。その結果、本レジスト材料はポジ型の特性を示し照射線量 (感度) $5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ にて $0.15 \mu\text{m}$ 幅のライン&スペース (L&S) を解像した。

【0073】 (実施例4) 合成例9にて得られた樹脂溶液B-4 (固形分濃度20wt%溶液) に、酸発生剤としてジオキソシクロヘキシル2-ノルボニルスルフォニウムトリフレートポリマーに対して1wt%添加した後、 $0.2 \mu\text{m}$ フィルターにてろ過することによりレジスト溶液を調製した。この溶液をシリコンウエハ上に3000rpmにてスピコートし、ホットプレート上で100℃2分間プリベークした。膜厚は5000Åであった。こうして得られたウエハ上のレジスト膜をArFエキシマステッパー (NA=0.55) で露光した後、温度150℃1分間のポストエクスポージャベーク (PEB) を行なった。続いて2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。その結果、本レジスト材料はポジ型の特性を示し照射線量 (感度) $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ にて $0.20 \mu\text{m}$ 幅のライン&スペース (L&S) を解像した。

【0074】 (実施例5) 合成例10にて得られた樹脂溶液B-5 (固形分濃度20wt%溶液) に、酸発生剤としてジオキソシクロヘキシル2-ノルボニルスルフォニウムトリフレートポリマーに対して1wt%添加した後、 $0.2 \mu\text{m}$ フィルターにてろ過することによりレジスト溶液を調製した。この溶液をシリコンウエハ上に3000rpmにてスピコートし、ホットプレート上で100℃2分間プリベークした。膜厚は5500Åであった。こうして得られたウエハ上のレジスト膜をArFエキシマステッパー (NA=0.55) で露光した後、温度150℃1分間のポストエクスポージャベーク (PEB) を行なった。続いて2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。その結果、本レジスト材料はポジ型の特性を示し照射線量 (感度) $7 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ にて $0.16 \mu\text{m}$ 幅のライン&スペース (L&S) を解像した。

【0075】 (比較例1) 合成例11にて得られた樹脂*

* 溶液B-6 (固形分濃度20wt%溶液) に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマーに対して1wt%添加した後、 $0.2 \mu\text{m}$ フィルターにてろ過することによりレジスト溶液を調製した。この溶液をシリコンウエハ上に3000rpmにてスピコートし、ホットプレート上で100℃2分間プリベークした。膜厚は4500Åであった。こうして得られたウエハ上のレジスト膜をArFエキシマステッパー (NA=0.55) で露光した後、温度150℃1分間のポストエクスポージャベーク (PEB) を行なった。続いて2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。その結果、本レジスト材料は照射線量 (感度) $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ にてポジ型の特性を示すものの2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) では溶解性が強過ぎて、微細なライン&スペース (L&S) を解像することはできなかった。

【0076】 (比較例2) 合成例12にて得られた樹脂溶液B-7 (固形分濃度20wt%溶液) に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマーに対して1wt%添加した後、 $0.2 \mu\text{m}$ フィルターにてろ過することによりレジスト溶液を調製した。この溶液をシリコンウエハ上に3000rpmにてスピコートし、ホットプレート上で100℃2分間プリベークした。膜厚は4500Åであった。こうして得られたウエハ上のレジスト膜をArFエキシマステッパー (NA=0.55) で露光した後、温度150℃1分間のポストエクスポージャベーク (PEB) を行なった。続いて2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。その結果、本レジスト材料は照射線量 (感度) $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ にてポジ型の特性を示すもの、露光時の硬化収縮応力が大きく膜の割れ、剥がれ発生し微細なライン&スペース (L&S) を解像することはできなかった。

【0077】 以上の実施例、比較例に於ける感度並びにライン&スペース (L&S) の解像線幅を表1に示す。

【0078】

【表1】

No.	ベース樹脂	感度 (mJ/cm^2)	解像度 (μm)
実施例1	B-1	5	0.13
実施例2	B-2	4	0.15
実施例3	B-3	5	0.15
実施例4	B-4	10	0.20
実施例5	B-5	7	0.16
比較例1	B-6	10	解像せず
比較例2	B-7	10	解像せず

【0079】

【発明の効果】 本発明のレジスト樹脂組成物を、波長が

220nm以下のエキシマレーザー (193nmArFレーザー等) の遠紫外線等による露光に用いた場合、照射

線量 10 mJ/cm^2 以下の高感度と $0.15 \mu\text{m}$ 以下のライン&スペース (L & S) での良好な解像性により、良好な微細パターン形状を得ることができる。従っ *

* て本発明は半導体産業に於ける超微細加工技術にとって大きな価値を有するものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R